

Elastomeric composition based on polymerisable polyether materials

Patent number: DE3728216
Publication date: 1988-03-03
Inventor: HUEBNER HEUO DR (DE)
Applicant: HUEBNER HEUO DR (DE)
Classification:
- international: C08L71/00; C08K3/36; C08J3/24; C08L71/00;
C08K3/36; C08K5/42; C08K5/12
- european: C08K3/36
Application number: DE19873728216 19870824
Priority number(s): DE19873728216 19870824; DE19863629191 19860828

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3728216

An elastomeric composition based on vulcanisable polyether materials contains or comprises, in ready vulcanised and polymerised form, from 17.5 to 75% of polyether, from 4 to 35% of pyrogenic and/or precipitated silicic acid having a BET surface area in the range from 25 to 600 m²/g, and from 1 to 15% of catalyst, based on the amount of polyether, and any remainder comprises conventional fillers and additives.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3728216 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 28 216.6
㉑ Anmeldetag: 24. 8. 87
㉒ Offenlegungstag: 3. 3. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C08L 71/00
C 08 K 3/36
C 08 J 3/24
// (C08L 71/00,
C08K 3:36,5:42,5:12)

DE 3728216 A1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
28.08.86 DE 36 29 191.9

⑦① Anmelder:
Hübner, Heijo, Dr., 8031 Wörthsee, DE

⑦④ Vertreter:
Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤④ Gummielastische Masse auf Basis von polymerisierbaren Polyethermaterialien

Eine gummielastische Masse auf Basis von vulkanisierbaren Polyethermaterialien enthält in fertig vulkanisierter und auspolymerisierter Form 17,5 bis 75% Polyether, 4 bis 35% pyrogene und/oder gefällte Kieselsäure mit einem BET-Oberflächenbereich von 25 bis 600 m²/g und 1 bis 15% Katalysator, bezogen auf die Polyethermenge, oder daraus besteht, wobei der gegebenenfalls vorhandene Rest aus üblichen Füll- und Zusatzstoffen besteht.

DE 3728216 A1

Patentansprüche

1. Gummielastische Masse auf Basis von vulkanisierbaren Polyethermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie in fertig vulkanisierter und auspolymerisierter Form 17,5 bis 75% Polyether, 4 bis 35% pyrogene und/oder gefällte Kieselsäure mit einem BET-Oberflächenbereich von 25 bis 600 m²/g und 1 bis 15% Katalysator, bezogen auf die Polyethermenge, enthält oder daraus besteht, wobei der gegebenenfalls vorhandene Rest aus üblichen Füll- und Zusatzstoffen besteht.
2. Gummielastische Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 25 bis 65% Polyether und 4,5 bis 30%, bevorzugt 7,5—25%, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäure enthält.
3. Gummielastische Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kieselsäure mit einem BET-Oberflächenbereich von 50 bis 400 m²/g enthält.
4. Mittel zur Herstellung einer gummielastischen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es physikalisch getrennt voneinander besteht aus a) 20% bis 100% vulkanisierbarem Polyether und gegebenenfalls üblichen Füll- und Zusatzstoffen und b) 5% bis 40% pyrogener und/oder gefällter Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 600 m²/g und der der Polyethermenge in Komponente a) entsprechenden Menge Katalysator, sowie üblichen Füll- und Zusatzstoffen.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Komponente a) 30—100% vulkanisierbarer Polyether enthalten ist und daß in Komponente b) 6—40%, bevorzugt 10—40% Kieselsäure enthalten ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer gummielastischen Masse auf Basis von vulkanisierbaren Polyethermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man 20—100% vulkanisierbaren Polyethermaterials gegebenenfalls mit üblichen Füll- und Zusatzstoffen mischt und diese aus 5—40% pyrogener und/oder gefällter Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 600 m²/g und der der Polyethermenge entsprechenden Menge Polymerisations-Katalysator und üblichen Füll- und Zusatzstoffen besteht.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft gummielastische Massen auf Basis von vulkanisierbaren Polyethermaterialien, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ein geeignetes Mittel.

Gummielastische, bei Raumtemperatur vulkanisierbare Massen werden seit langem zum Abformen von Modellen und Gegenständen in der Kunst, Technik und Medizin eingesetzt. Diese Massen sind aufgebaut auf Basis von Alginaten, Silikonen, Polysulfiden und vulkanisierbaren Polyetherpolymerisaten bzw. Polyethercopolymerisaten. Diese Massen haben verschiedene Eigenschaften und haben aufgrund ihrer Verarbeitbarkeit, ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer Qualität für die Abformung und Reproduktion und ihrer Kosten Vor- und Nachteile für jeden Anwendungsfall.

Aus der DE-PS 17 45 810 sind Abdruckmassen auf Basis von Polyethermaterialien mit Aziridinendgruppen bekannt. Dieses Material hat ein sehr gutes Anfließvermögen an hydrophilen, oralen Flächen und damit bei diesen Anwendungen einen höheren Abdruckschärfe als andere bekannte Abdruckmassen, z. B. auf Basis von Silikonen. Nachteil dieser bekannten Polyether ist jedoch, daß ihre gummielastischen Eigenschaften vergleichsweise schlecht sind. Insbesondere haben sie geringe Reißfestigkeit und Bruchdehnbarkeit sowie ein geringes Rückstellvermögen. Dies kann bei der Entformung von Abdrücken zu bleibenden Deformationen und einem Ausreißen des Abdrucks führen, wodurch der Abdruck dann unbrauchbar ist.

Aufgabe der Erfindung war es daher, die bekannten vulkanisierbaren Polyethermaterialien weiter zu verbessern.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine gummielastische Masse auf der Basis von vulkanisierbaren Polyethermaterialien, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie in fertig vulkanisierter, auspolymerisierter Form 17,5 bis 75% Polyether, 4 bis 35% pyrogene und/oder gefällte Kieselsäure mit einem BET-Oberflächenbereich von 25 bis 600 m²/g und 1—15% Katalysator, bezogen auf die Polyethermenge, enthält oder daraus besteht, wobei der gegebenenfalls vorhandene Rest aus üblichen Füll- und Zusatzstoffen besteht. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Kieselsäure der oben angegebenen Art als Füllstoff die gummielastischen physikalischen Eigenschaften der Polyethermassen bedeutend verbessert werden können. Die erfindungsgemäßen Massen haben ein höheres Rückstellvermögen, eine bessere Bruchdehnung und eine ausgezeichnete Reißfestigkeit. Außerdem wird eine beschleunigte Aushärtung erzielt, die auf einen kokatalytischen Effekt der speziellen Kieselsäure zurückgeführt wird.

Zwar wurden auch bisher schon Kieselsäuren bei der Herstellung von Abdruck- und Abformmassen verwendet. Dabei wurden geringe Mengen an Kieselsäure, üblicherweise 1 bis 2%, als Pastenhilfsmittel zugegeben, um eine pastöse Konsistenz zu erzielen. Vor der Zugabe größerer Mengen von Kieselsäuren, insbesondere als Füllstoff, wurde gewarnt, da Kieselsäure als saurer Füllstoff zu einer unkontrollierten Härtung des Polyethermaterials führen sollte. Deshalb wurden bisher als Füllstoffe nur basische oder neutrale Materialien empfohlen und verwendet.

Die erfindungsgemäße gummielastische Masse enthält als Polymerisat bzw. Copolymerisat einen vulkanisierten Polyether. Es werden dazu Polyether mit einem Molekulargewicht von über 1000 verwendet, vorzugsweise solche, die Aziridinendgruppen tragen, die in dem fertigen Produkt polymerisiert vorliegen. Geeignet für das erfindungsgemäße Produkt sind z. B. die in DE-PS 17 45 810 beschriebenen Aziridinopolyethermaterialien.

Der zweite wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Masse ist pyrogene und/oder gefällte Kieselsäure: Geeignet sind Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 25 bis 600 m²/g. Besonders bevorzugt wird Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 400 m²/g eingesetzt. Diese Kieselsäuren haben eine hohe aktive Oberfläche. Kieselsäuren mit höherer BET-Oberfläche können durch längeres Erhitzen bis knapp unter den

Schmelzpunkt in Kieselsäure mit geringerer BET-Oberfläche überführt und dann für die erfindungsgemäße Masse verwendet werden. Geeignet sind auch Mischungen von verschiedenen Kieselsäuretypen mit verschiedenen Oberflächenbereichen, die im beanspruchten Bereich liegen. Vorzugsweise wird die Kieselsäure bzw. -säuren in hydrophobierter Form, z. B. silanisiert, verwendet.

Die Kieselsäure liegt im auspolymerisierten Produkt in einer Menge von 4 bis 35% vor. Bevorzugt beträgt die Menge an Kieselsäure 4,5 bis 30% und besonders bevorzugt 7,5 bis 25%.

Die erfindungsgemäße gummielastische Masse enthält weiterhin übliche Polymerisationskatalysatoren und gegebenenfalls noch Farbstoffe, Aromastoffe, übliche basische oder neutrale Füllstoffe, Weichmacher und/oder weitere übliche Zusatzstoffe.

Als Katalysator zur Polymerisation (Vulkanisation) des vulkanisierbaren Polyethers werden geeignete alkylierende oder saure Reagenzien verwendet, im allgemeinen 1—15%, bezogen auf Polyether. Bevorzugt werden als Katalysatoren Sulfonsäurederivate wie Sulfonsäureester oder Sulfoniumsalze verwendet. Auch organische und mineralische Säuren wie Schwefelsäure sowie Oxoniumsalze sind geeignet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen werden zwei Mischungen hergestellt. Die eine Mischung enthält den vulkanisierbaren Polyether sowie gegebenenfalls Farbstoffe, Aromastoffe und die üblichen Füllstoffe, Weichmacher und weitere übliche Zusatzmittel. Die zweite Mischung enthält 5—40% pyrogene und/oder gefällte Kieselsäure und den Katalysator, wobei der Rest aus üblichen Füll- und Zusatzstoffen besteht, wie z. B. den obengenannten. Die gummielastische Masse wird dann kurz vor ihrer Verwendung hergestellt durch Zusammenmischen der beiden Mischungen, wodurch die Polymerisation und damit die Härtung der Masse in Gang gesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Herstellung einer gummielastischen Masse, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es physikalisch getrennt voneinander besteht aus a) 20% bis 100%, bevorzugt 30—100% vulkanisierbarem Polyether und gegebenenfalls üblichen Füll- und Zusatzstoffen und b) 5% bis 40% pyrogener und/oder gefällter Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 25 bis 600 m²/g und der der Polyethermenge in Komponente a) entsprechenden Menge Katalysator sowie üblichen Füll- und Zusatzstoffen. Bevorzugt enthält die Komponente b) 6—40%, noch bevorzugter 10—40% Kieselsäure.

Das erfindungsgemäße 2-Komponenten-Mittel zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Lagerstabilität aus. Die beiden Mischungen werden physikalisch getrennt voneinander in luftdicht verschließbaren Behältnissen, vorzugsweise in Metalltuben, aufbewahrt und können lange Zeit gelagert werden.

Zur Herstellung der gummielastischen Masse werden diese Mischungen dann kurz vor der Verwendung zusammengemischt. Auf diese Weise werden ausgezeichnete Abdruck- und Abformmassen erhalten mit überraschenden physikalischen Eigenschaften.

Die Erfindung soll noch durch Beispiele erläutert werden:

Beispiel 1

Es werden 44,27 g eines Aziridinopolyethers, der gemäß Beispiel 12 der DE-PS 17 45 810 erhalten wurde, mit 2,21 g Dibutylphthalat und 22,13 g Kieselgur vermischt. Auf diese Weise werden 68,6 g einer Paste erhalten. Weiterhin werden 23,68 g Dioctylphthalat, 2,97 g 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester und 4,75 g hydrophobierte pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g verknetet zu einer Paste. Die beiden Pasten werden vollständig miteinander vermischt und man erhält nach einigen Minuten ungefähr 100 g einer gummielastischen Masse mit einem Anteil an Aziridinopolyether von 44,27% und einem Anteil an pyrogener Kieselsäure von 4,75%. Das Verhältnis von Aziridinopolyether zu 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester beträgt 14,9 : 1. Die gummielastischen Eigenschaften dieser Masse sind ausgezeichnet, wie Tabelle 1 zeigt. Das Rückstellvermögen, vor allem die Reißfestigkeit und Bruchdehnung sind sehr hoch.

Vergleichsbeispiel 1

Es werden 51,61 g Aziridinopolyether, der gemäß Beispiel 12 der DE-PS 17 45 810 hergestellt wurde, mit 2,58 g Dibutylphthalat und 25,81 g Kieselgur vermischt. Es werden 80 g Paste erhalten. Weiterhin werden 13,79 g Dioctylphthalat, 3,46 g 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester und 2,76 g hydrophobierte pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g vermischt unter Bildung einer Paste.

Die beiden Pasten werden vollständig miteinander vermischt und man erhält nach einigen Minuten ca. 100 g einer gummielastischen Masse mit einem Anteil des Aziridinopolyethers von 51,61% und einem Anteil an hydrophobierter pyrogener Kieselsäure von 2,76%. Das Verhältnis von Polyether zu Katalysator beträgt 14,9 : 1. Die gummielastischen Eigenschaften dieser Masse sind schlechter als die von Beispiel 1, wie Tabelle 1 zeigt. Insbesondere sind die Reißfestigkeit und Bruchdehnung schlechter.

Wie diese Beispiele zeigen, wird die Verbesserung der gummielastischen Eigenschaften allein durch die Erhöhung der Menge der pyrogenen Kieselsäure erreicht. In beiden Beispielen sind das Verhältnis von Polyether zu Katalysator und die Anteile der einzelnen Komponenten mit Ausnahme der erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäure gleich. Die gummielastischen Eigenschaften waren sogar auch dann verbessert, wenn die Konzentration des aktiven Vernetzers reduziert war.

Vergleichsbeispiel 2

(mit Kieselgur als Füllstoff)

Es werden 62,9 g eines Aziridinopolyethers, der gemäß Beispiel 12 der DE-PS 17 45 810 erhalten wurde, mit

3,2 g Dibutylphthalat, 32,7 g Kieselgur und 0,3 g Farbpigment vermischt. Auf diese Weise werden 99,1 g einer Paste erhalten. Weiterhin werden 7,5 g 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester, 15,5 g Kieselgur und 77,1 g Dioctylphthalat und 0,1 g Farbpigment zu einer Paste verknetet. Die beiden Pasten werden vollständig miteinander vermischt und man erhält nach einigen Minuten ungefähr 200 g einer gummielastischen Masse mit einem Gehalt an Polyether von 43,2% und ohne erfindungsgemäße Kieselsäure, sondern nur 28,0% Kieselgur als Füllstoff. Die gummielastischen Eigenschaften sind schlecht.

Tabelle 1

gummielastische Masse nach	Reißfestigkeit $\frac{N \times 10^6}{m^2}$	Bruchdehnung (%)	Gehalt an erfindungsgemäßer Kieselsäure (%)	Gehalt an Poly- ether (%)
Beispiel 1	3,22	117	4,75	44,3
Vergleichsbeispiel 1	2,90	88	2,75	51,6
Vergleichsbeispiel 2	2,58	74	0,0	43,2

Eine weitere Verbesserung der gummielastischen Eigenschaften erhält man bei deutlicher Erhöhung des Anteils der erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäure. So können z. B. Massen hergestellt werden, die trotz einer Reduzierung des vulkanisierbaren Polyethermaterials Materialeigenschaften haben, wie vergleichbare Massen mit höherem Gehalt an vulkanisierbarem Polyether.

Beispiel 2

Es werden 72,7 g eines Aziridinpolyethers, der gemäß Beispiel 12 der DE-PS 17 45 810 erhalten wurde, mit 24,2 g Kieselgur und 2,3 g Pigmenten vermischt. Auf diese Weise werden ca. 100 g einer Paste erhalten. Weiterhin werden 4,5 g 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester, 59,0 g Dibenzyltoluol, 5,3 g Copolymer aus Ethylenoxid/Propylenoxid, 30,5 g hydrophobierte, pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g sowie 0,6 g Pigmente verknetet zu einer Paste. Die beiden Pasten werden vollständig miteinander vermischt und man erhält nach einigen Minuten ungefähr 200 g einer gummielastischen Masse mit einem Anteil an pyrogener Kieselsäure von 15,3% und 36,4% an Polyether.

Beispiel 3

Es werden 81,6 g eines Aziridinpolyethers, der gemäß Beispiel 12 der DE-PS 17 45 810 erhalten wurde, mit 10,5 g Copolymer Ethylenoxid/Propylenoxid, 3,1 g Kieselgur und 5 g Pigmenten vermischt. Auf diese Weise werden ungefähr 100 g einer Paste erhalten. Weiterhin werden 4,5 g 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester, 55,9 g Dibenzyltoluol, 28,4 g einer hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g, 10 g einer unbehandelten pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 50 m²/g und 1,2 g Pigmenten zu einer Paste (Starter) verknetet. Die beiden Pasten werden vollständig miteinander vermischt und man erhält nach einigen Minuten etwa 200 g einer gummielastischen Masse mit einem Anteil an erfindungsgemäß vorgeschriebener Kieselsäuren von 19,2% und 40,8% an Polyether.

Beispiel 4

Es werden 100 g Starter wie in Beispiel 3 hergestellt. Die erhaltene Paste wird mit 81,6 g Aziridinpolyether, nach DE-PS 17 45 810, Beispiel 12, vermischt und man erhält nach einigen Minuten etwa 180 g einer gummielastischen Masse mit einem Anteil an erfindungsgemäßer Kieselsäure von 21,2% und 44,9% an Polyether.

Beispiel 5

Es werden 100 g Starter wie in Beispiel 3 hergestellt. Die erhaltene Paste wird mit 40,0 g Aziridinpolyether, nach DE-PS 17 45 810, Beispiel 12, vermischt und man erhält nach einigen Minuten etwa 140 g einer gummielastischen Masse mit einem Anteil an erfindungsgemäßer Kieselsäure von 27,4% und 28,6% an Polyether. Die gummielastischen Eigenschaften der Produkte nach Beispiel 2, 4 und 5 zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

gummielastische Masse nach	Reißfestigkeit $\frac{N \times 10^6}{m^2}$	Bruchdehnung (%)	Gehalt an erfindungsgemäßer Kieselsäure (%)	Gehalt an Poly- ether (%)	5
Beispiel 2	2,32	212	15,3	36,4	10
Beispiel 4	1,56	166	21,2	44,9	
Beispiel 5	1,67	214	27,4	28,6	

Die Werte von Tabelle 2 zeigen, daß es durch geeignete Rezeptierung möglich ist, ein gummielastisches Material zu erhalten, das eine sehr hohe Bruchdehnung hat. In der Praxis bedeutet dies, daß auch sehr große 15
Unterschnitte beim Entformen von Modellen nicht zum Ausreißen bei der Entformung führen. Daher ist das erfindungsgemäße Material auch aus den Gründen der geringen bleibenden Verformung für das Arbeiten mit Modellen, die wegen ihrer Hinterschneidung schwer entformbar sind, besonders geeignet, maßhaltige Abdrücke zu liefern.

Die Messung der bleibenden Verformung wird in der in den Beispielen angegebenen Weise durchgeführt, 20
wobei mittels einer Probeform ein zylindrischer Probekörper aus der gummielastischen Masse vulkanisiert wird, mit den Dimensionen Höhe 20 mm und 7,5 Radius. Dieser Probekörper wird eine Stunde bei einer Temperatur von 35°C getempert und dann innerhalb von etwa 15 Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Sodann wird der Probekörper entformt und 2 Minuten in Axialrichtung einer Verformung von 30% ausgesetzt und anschließend 25
nach einer Entspannungsphase von 5 Minuten wieder vermessen. Die durch die Prozedur hervorgerufene relative Längenabnahme wurde dann berechnet. Tabelle 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3

gummielastische Masse nach	Bleibende Verformung (%)	Gehalt an Kieselsäure (%)	Gehalt an Polyether (%)	30
Beispiel 1	0,35	4,75	44,3	35
Vergleichsbeispiel 1	0,20	2,75	51,6	
Vergleichsbeispiel 2	0,60	0,0	43,2	
Beispiel 2	0,08	15,3	36,4	40
Beispiel 4	0,15	21,2	44,9	
Beispiel 5	0,35	27,4	27,4	

Wie man aus Tabelle 3 sieht, ergeben niedrige und damit gute Werte der bleibenden Verformung solche Materialien, die entweder einen hohen Gehalt an erfindungsgemäß vorgeschriebenen Kieselsäuren oder einen hohen Gehalt an vulkanisierbarem Polyether haben.

Vergleichbar in der Aufstellung sind Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 4, die praktisch einen 45
gleichen Anteil an Polyether haben. Man sieht nun aus diesen Beispielen, daß ein Material ohne erfindungsgemäß vorgeschriebene Kieselsäuren ein schlechtes Rückstellvermögen hat, ein weiteres mit einem Gehalt an der unteren Grenze ein weit besseres und ein drittes — Beispiel 4 — mit einem noch höheren Gehalt an Kieselsäuren, ein sehr gutes Rückstellvermögen hat.

Vergleichbar sind ferner das Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 4, wobei bei letzterem der Zusatz von erfindungsgemäß vorgeschriebenen Kieselsäuren trotz Einsparung von vulkanisierbarem Polyether zu einem Mate- 50
rial mit einem etwa gleich guten, bis etwas verbessertem Rückstellvermögen führt. Daß bei gleichen Rückstellvermögen durch Zusatz der speziellen Kieselsäuren Polyether um bis zu etwa 40% relativ reduziert werden kann, zeigt außerdem ein Vergleich von Beispiel 1 und Beispiel 5.

Das Beispiel 2 beschreibt eine Rezeptur mit einem ausgezeichneten Meßergebnis bezüglich des Rückstellver- 55
mögens.

60

65

- Leerseite -